

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-314883  
(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(54)Int.Cl. B41M 5/00  
B41M 5/38

(21)Application number : 06-111279 (71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD  
(22)Date of filing : 25.05.1994 (72)Inventor : TANUMA TOSHIHIRO

## (54) RECORDING SHEET AND RECORDED MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a recording sheet of good ink absorbability and good fixation properties of coloring matter and without the generation of color change in the preservation for a long time.

CONSTITUTION: A pseudo-boemite porous ink receptive layer containing at least one kind or more of compounds selected from a group composed of a thiourea derivative, a thiosemicarbazide derivative and a thiocarbohydrazide derivative is formed on a base.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> B 41 M 5/00 5/38	識別記号 B	序内整理番号 7267-2H	F 1	技術表示箇所 B 41 M 5/ 26 101 H
---	-----------	-------------------	-----	------------------------------

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L. (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-111279	(71)出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日 平成6年(1994)5月25日	(72)発明者 田沼 敏弘 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
	(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

## (54)【発明の名称】 記録用シート及び記録物

## (57)【要約】

【目的】インクの吸収性が良好で、かつ、色素の定着性の良好な記録用シートであって、長期の保存でも変色のない記録シートを得る。

【構成】基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体及びチオカルボーラジド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有する擬ペーマイト多孔質インク受理層を有するインクジェットプリンター記録用シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体及びチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シート。

【請求項2】前記多孔質インク受理層が擬ペーマイトからなる層である請求項1記載の記録用シート。

【請求項3】前記記録用シートがインクジェットプリンター用の記録媒体である請求項1または請求項2記載の記録用シート。

【請求項4】基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体及びチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有する多孔質インク受理層を有し、この多孔質インク受理層に、色素が拘持された記録物。

【請求項5】前記多孔質インク受理層が擬ペーマイトからなる層である請求項4記載の記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、記録用シート及び記録物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】インクジェット方式、静電転写方式、昇華型熱転写方式等の各種プリンターを用いて画像を形成するところが多くなっている。この場合、普通の紙では、十分な吸収性や解像度が得られず、また透明なものも得られないでの、例えば、特開平2-276670号等のように、基材上に無機の多孔質層を形成した記録用シートが提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のような無機の多孔質層を有する記録用シートは、インクの吸収性が良好であり、かつ、色素の定着性も良好である。しかし、この無機の多孔質層を有する記録用シートにあっては、保存中に変色をきたす場合があった。

【0004】したがって、本発明は、インクの吸収性が良好で、かつ、色素の定着性の良好な記録用シートであって、長期の保存でも変色のない記録用シートを得ることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体及びチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有する多孔質インク受理層を有する記録用シートが提供される。

【0006】また、本発明によれば、基材上に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体及びチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物を含有する多孔質インク受理層を有し、この多孔質インク受理層に、色素が拘持された記録物が提

供される。

【0007】チオ尿素誘導体としては、好ましくは、チオ尿素、N-メチルチオ尿素、N、N'-ジメチルチオ尿素、デトラメチルチオ尿素等が用いられる。チオセミカルバジド誘導体としては、好ましくは、チオセミカルバジド、N-メチルチオセミカルバジド、N-フェニルチオセミカルバジド等が用いられる。チオカルボヒドラジド誘導体としては、好ましくは、チオカルボヒドラジド、N-メチル-N'-ブチルチオカルボヒドラジド等10が用いられる。

【0008】多孔質インク受理層に、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体及びチオカルボヒドラジド誘導体からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の化合物（以下、本変色防止剤という）を付与する方法としては、あらかじめ形成した多孔質インク受理層に、本変色防止剤を適当な溶媒に溶解した溶液を浸漬法またはスプレー法などで付与する方法が好ましく採用される。あるいは、多孔質インク受理層を形成する原料に本変色防止剤をあらかじめ混合しておく方法なども採用できる。

【0009】本変色防止剤の含有量としては、多孔質インク受理層の重量を基準として0.01～10重量%であることが好ましい。本変色防止剤の含有量が0.01重量%に満たない場合は、本発明の効果が十分発現せず、記録用シートの変色が起こるおそれがあるので好ましくない。本変色防止剤の含有量が10重量%を超える場合は、多孔質層のインクの吸収性を阻害するおそれがあるので好ましくない。本変色防止剤のより好ましい含有量は、0.05～5重量%である。

【0010】本発明において、多孔質インク受理層は、記録の際にインクを吸収し得る無機の多孔質層である。多孔質インク受理層の厚さは、薄すぎると色素を十分拘持できず、色濃度の低い印刷物しか得られないおそれがあるので好ましくなく、逆に厚すぎると多孔質インク受理層の強度が低下したり、あるいは透明性が減少して印刷物の透明性あるいは質感が損なわれるおそれがあるので好ましくない。多孔質インク受理層の好ましい厚さは、1～5μmである。

【0011】多孔質インク受理層は、無機粒子を好ましくはバインダーで結合した構成であることが好ましい。無機粒子の材質としては、シリカもしくはアルミナまたはこれらの水和物が好ましい。これらの材質のなかでも、特に、擬ペーマイトが好ましい。擬ペーマイトからなる多孔質層は、吸収性が良好であるとともに、色素を選択性よく吸着するため、各種の記録方式を用いて、色濃度が高く鮮明な記録物が得られるからである。ここで、擬ペーマイトは、AlOOHの組成で表されるアルミナ水和物であり、擬ペーマイトからなる多孔質層は、細孔構造を有する凝集体である。

【0012】多孔質インク受理層が擬ペーマイトからなっている場合には、本変色防止剤の含有量は擬ペーマイ

ト1 gあたり、0.05~50 mgの範囲が好ましい。本色防止剤の含有量のより好ましい範囲は、1~20 mgである。

【0013】擬ペーマイト多孔質インク受理層としては、その細孔構造が実質的に半径が1~10 nmの細孔からなり、細孔容積が0.3~1.0 cc/gであることが、十分な吸収性を有しかつ透明性もあるので好ましい。この範囲の細孔構造を有する擬ペーマイト多孔質インク受理層を用いれば、基材が透明である場合には、記録用シートも透明なものが得られる。基材が不透明である場合には、基材の質感を損なわずにインクの吸収性等の必要とされる物性を記録用シートに付与することが可能である。また、擬ペーマイト多孔質インク受理層の平均細孔半径が3~7 nmの範囲であればさらに好ましい。なお、細孔径分布の測定は、窒素吸脱着法による。

【0014】上記のような細孔構造を有する擬ペーマイト多孔質インク受理層を製造するには、アルミニウムのアルキシドを加水分解して得たペーマイトゾルを用いることが好ましい。擬ペーマイト多孔質インク受理層を基材上に塗布する手段としては、ペーマイトゾルに、好ましくはペイントナーを加えてスラリー状とし、ロールコーター、エニアフコーター、フレードコーター、ロンドコーター、ペーコーターなどを用いて基材上に塗布し、乾燥する方法を好ましくは採用できる。

【0015】多孔質インク受理層に用いられるペイントナーとしては、でんぶんやその変性物、ポリビニアルコール及びその変性物、S.B.R.(ブタジエンスチレンゴム)ラテックス、N.B.R.(ブタジエンアクリロニトリルゴム)ラテックス、ヒドロキシゼロース、ポリビニルピロリドン等の有機物を用いることができる。ペイントナーの使用量は、少ないと多孔質インク受理層の強度が不十分になるおそれがあり、逆に多すぎるとインクの吸収量や色素の拘束量が低くなるおそれがあるので、無機粒子の5~50重量%程度が好ましい。

【0016】本発明において、基材としては種々のものを使用することができる。例えば、ポリエチレンテフレート等のポリエチル、ポリカーボネート、E.T.F.E等のフッ素系樹脂等のプラスチック、あるいは紙を好適に使用することができる。これららの基材には、多孔質インク受理層との接着強度を向上させる目的で、コロナ放電アーチやアンダーコート等を行うこともできる。

#### 【0017】

【作用】上記のような多孔質インク受理層の保存中における変色は、多孔質インク受理層が環境等からくる樹脂の可塑剤のようなものまで吸着し、吸着された可塑剤が空気中の窒素酸化物等と反応して、記録用シートを黄色に変色させてしまうから生じると考えられる。

【0018】本発明において使用するチオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体、チオカルボヒドラジド誘導体は、多孔質インク受理層に吸着された可塑剤が窒素酸

化物と反応するよりも速く、窒素酸化物と反応するから、たとえ可塑剤が多孔質インク受理層に吸着されたとしても、可塑剤は窒素酸化物とほとんど反応せず、その結果、記録用シートの黄変を防止できる。

【0019】なお、本発明の記録用シートは、インクジェットプリンター用の記録媒体として特に好ましく用いられる。本発明の記録用シートは、インクの吸収性、定着性が特にすぐれるため、鮮明な色、高い色濃度を表現でき、かつ、シャープなドットを形成できるからである。

#### 【0020】

##### 【実施例】

###### 実施例1

容量2リットルのガラス製反応器に、水540 gとインプロビルアルコール676 gを仕込み、マントルヒータにより液温を75℃に加熱した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド306 gを添加し、液温を75~78℃に保持しながら5時間加水分解を行った。その後95℃に昇温し、酢酸9 gを添加して48時間、75~78℃に保持して解謎した。さらにこの液を、900 gになるまで濃縮して、白色のゾルを得た。このゾルの乾燥物は擬ペーマイトであった。

【0021】このアルミニゾル5重量部にポリビニルアルコール1重量部を加えて、さらに水を加えて、固形分約10%のスラリーを調製した。このスラリーを、コロナ放電処理を施したポリエチレンテフレート(厚さ100 μm)からなる基材の上に、ペーコーターを用いて乾燥時の層厚が30 μmになるように塗布、乾燥しペーマイト質の多孔質インク受理層を形成した。

【0022】上記のようにして得られた記録用シートの塗工面を、表1に示す処理薬剤の種々の濃度の水溶液に浸漬し、均一に溶液を塗布した。これを垂直に吊して風乾した後、ドラム乾燥機にて40℃、4分間加熱焼成した。この結果、透明な記録用シートが得られた。

【0023】この記録用シートの一部を切り出し、塩酸水溶液に12時間浸漬した後の溶液をクロロホルムで抽出しガスクロマトグラフィーで定量して、記録用シートの多孔質インク受理層中のチオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体またはチオカルボヒドラジド誘導体からなる処理薬剤の量(拘束量)を求めた。

【0024】上記のような薬剤処理を行った本実施例の記録用シートに、インクジェットプリンターを用いて記録を行ったところ、インクの吸収性及び色素の定着性は優れていた。

【0025】一方、記録用シートの塗工面に同じ大きさのポリ塩化ビニルフィルムを重ねて、室内で14日間保持し、シート端部における黄色の着色の有無を目視で確認した。結果を表1に示す。また、比較のために、薬剤処理を行わない記録用シートについても同じ方法で着色の有無を調べた。その結果も表1に「未処理」として示

す。記録用シートの塗工面にボリ塩化ビニルフィルムを重ねたのは、多孔質インク受理層の變色を加速させるためである。すなわち、記録用シートの塗工面にボリ塩化ビニルフィルムを重ねることによって、樹脂（ボリ塩化ビニルフィルム）の可塑剤の多孔質インク受理層による

吸着が加速され、それによって、記録用シートの黄変も加速されるからである。

【0026】

【表1】

処理薬剤	処理液濃度	担持量	黄変
未処理	0	0	有
チオ尿素	0.1	0.11	無
	0.5	0.53	無
	1.0	1.15	無
	2.0	1.96	無
N-メチルチオ尿素	0.1	0.10	無
	0.5	0.48	無
	1.0	0.96	無
	2.0	1.89	無
チオセミカルバジド	0.1	0.13	少
	0.5	0.52	無
	1.0	1.06	無
	2.0	2.09	無
チオカルボヒドラジド	0.1	0.11	少
	0.5	0.47	無
	1.0	1.13	無
	2.0	2.09	無

【0027】表1において、処理液の処理薬剤の濃度の単位は重量百分率、記録用シート中の処理薬剤の担持量の単位は擬ペーマイト（A100H）1g当たりのmg数である。表1の黄変の欄において、「有」とは1枚の記録用シートを観察した場合にも肉眼で明瞭に着色が観察されたこと、「少」とは記録用シートを3枚重ねたときに肉眼で着色が観察されたこと、「無」とは記録用シートを3枚重ねても肉眼で着色が観察されなかつたことを示す。なお、処理液濃度及び担持量の単位は、以下の表2においても同じである。

【0028】実施例2

紙の基材上に多孔質シリカを実施例1と同様の方法で塗布して得られたコート紙の塗工面を、表2に示す処理薬剤の種々の濃度の水溶液に浸漬し、均一に溶液を塗布した。これを垂直に吊して風乾したあと、ドラム乾燥器にて140℃、4分間加熱焼成した。

【0029】このようにして得られた記録用シートの一

部を切り出し、塩酸水溶液に12時間浸漬した後の溶液をクロロホルムで抽出しガスクロマトグラフィーで定量して、記録用シートの多孔質中の処理薬剤の担持量を求めた。

【0030】上記のような薬剤処理を行った本実施例の記録用シートに、インクジェットプリンターを用いて記録を行ったところ、インクの吸収性及び色素の定着性は優れていた。

【0031】一方、記録用シートの塗工面に同じ大きさのボリ塩化ビニルフィルムを重ねて、室内で14日間保持し、シート端部における黄色の着色の有無を実施例1と同様にして目視で確認した。結果を表2に示す。また、比較のために、薬剤処理を行わない記録用シートについても同じ方法で着色の有無を調べた。その結果も表2に「未処理」として示す。

【0032】

【表2】

処理剤	処理液濃度	担持量	黄変
未処理	0	0	有
チオ尿素	0. 1	0. 10	無
	0. 5	0. 51	無
	1. 0	1. 18	無
	2. 0	1. 99	無
N-メチルチオ尿素	0. 1	0. 10	無
	0. 5	0. 51	無
	1. 0	0. 98	無
	2. 0	1. 99	無
チオセミカルバジド	0. 1	0. 11	少
	0. 5	0. 54	無
	1. 0	1. 16	無
	2. 0	2. 14	無
チオカルボヒドラジド	0. 1	0. 13	少
	0. 5	0. 47	無
	1. 0	1. 03	無
	2. 0	2. 02	無

【0033】表2の黄変の欄において、「有」とは1枚の記録用シートを観察した場合に肉眼で明瞭に着色が観察されたこと、「少」とは肉眼でごくわずかに着色が観察されたこと、「無」とは肉眼では着色が観察されなかつたことを示す。

【0034】

【発明の効果】本発明の記録用シートは、インクの吸収性が良好で、かつ、色素の定着性が良好である。しかも、長期の保存でも変色が生じない。本発明の記録用シートは、種々の記録方式に有効であるが、特にインクジットプリンター用の記録媒体に適する。